

10 / 532316

CT/JPC3/13754
22 APR 2005

28.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 14 NOV 2003

WIPO

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2002年10月28日

出 願 番 号
Application Number: 特願2002-312869
[ST. 10/C]: [JP2002-312869]

出 願 人
Applicant(s): 日産化学工業株式会社

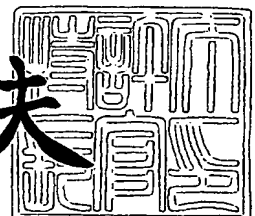
BEST AVAILABLE COPY

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 4440000

【提出日】 平成14年10月28日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C01F 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

【氏名】 太田 勇夫

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

【氏名】 谷本 健二

【発明者】

【住所又は居所】 富山県婦負郡婦中町笹倉 6 3 5 日産化学工業株式会社
富山研究開発センター内

【氏名】 高熊 紀之

【特許出願人】

【識別番号】 000003986

【氏名又は名称】 日産化学工業株式会社

【代表者】 藤本 修一郎

【電話番号】 047-465-1120

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 005212

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 酸化セリウム粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 セリウム化合物を常温から昇温して 400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、昇温過程で加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由する酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 2】 加湿したガスが 0.5～0.8 の $H_2O / (H_2O + \text{ガス})$ 分圧比を有する請求項 1 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 3】 ガスが酸素ガス、酸素と窒素の混合ガス、又は空気である請求項 1 又は請求項 2 に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 4】 加湿したガスの供給が、100℃以上の温度で供給を開始し 200～350℃の温度範囲に達するまで続けられる請求項 1 乃至請求項 3 のいずれか 1 項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 5】 セリウム化合物が炭酸セリウム水和物である請求項 1 乃至請求項 4 のいずれか 1 項に記載の酸化セリウム粒子の製造方法。

【請求項 6】 シリカを主成分とする基板の研磨に使用される請求項 1 乃至請求項 5 のいずれか 1 項に記載の方法で製造された酸化セリウム粒子を含む水性酸化セリウムスラリー。

【請求項 7】 シリカを主成分とする基板の研磨が、水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、及びガラス製ハードディスク基板の研磨である請求項 6 に記載の水性酸化セリウムスラリー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本願発明は、酸化セリウム粒子の製造方法に関するものである。本願発明の製造法で得られた酸化セリウム粒子を含有する水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、ガラス製ハードデ

イスク等の研磨剤として高精度に平滑な研磨表面が効率的に得ることができるため、最終仕上げ用研磨剤として有用である。

【0002】

【従来の技術】

炭酸セリウムを相対湿度80%以上の高湿度下で、60～100℃の温度範囲にて加湿加熱処理を行いモノオキシ炭酸セリウムにした後、焼成する酸化第二セリウムの製造方法が開示されている。また、実施例1では六角板状の炭酸セリウムを恒温恒湿器に入れ、85℃にて相対湿度95%で8時間加湿乾燥処理を行い、針状のモノオキシ炭酸セリウム $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を得て、400℃で2時間焼成して比表面積が $153 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムが得られ、更に800℃で5時間再焼成するにより $15.2 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムが得られていることが記載されている。また比較例2で、六角板状の炭酸セリウムをオートクレーブに入れ、120℃にて8時間水熱処理を行い、六角板状と球状の塩基性炭酸セリウム $\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ で、モノオキシ炭酸セリウムの生成量は全体の5%であった。これを400℃で2時間焼成して比表面積が $112 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムが得られ、更に800℃で5時間再焼成するにより $2.8 \text{ m}^2/\text{g}$ の酸化セリウムが得られていることが記載されている（例えば、特許文献1参照）

【0003】

【特許文献1】

特開平7-81932号公報（特許請求の範囲、実施例1及び比較例2）

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

酸化セリウムは、シリカを主成分とする基板の研磨剤として広く用いられているが、近年スクラッチなどの表面欠陥がない高品質の研磨面が得られる酸化セリウム研磨剤が強く求められている。一方では生産性を落とさないために研磨速度を維持することも求められている。このためスクラッチ発生の原因となる巨大な一次粒子及び、研磨速度低下の原因となる微細な一次粒子の数を極力減らした酸化セリウム粒子にしなければならない。即ち、酸化セリウム粒子の一次粒子径分

布をより一層シャープに制御できる製造方法が求められている。ここで本願発明者は、酸化セリウムの一次粒子径の分布として、ガス吸着法による比表面積値から換算したBET法換算粒子径の分布を調べ、均一な酸化セリウム粒子が得られているのか判断した。

【0005】

原料のセリウム化合物を実生産で焼成する場合、一般的には原料を充填したセラミックス製容器（こう鉢）を0.5m³以上の電気炉またはガス焼成炉に仕込み、焼成を行っている。また、こう鉢を使わないキルン式焼成炉や流動焼成炉での焼成も行われている。

【0006】

本願発明者は、炭酸セリウム水和物を焼成し、酸化セリウムを製造する工程で、炭酸セリウム水和物の脱水反応が起こっている100℃以上の温度で200℃～350℃までの温度範囲を加湿下で焼成することにより急激な脱水反応を抑制し、酸化セリウムの一次粒子径分布がシャープなものが得られることを見出した。この酸化セリウム粒子を含有する水性酸化セリウムスラリーは、研磨剤として研磨速度を低下させることなく高品質の研磨面が得られるので、研磨工程の生産性の向上及び低コスト化が可能である。この焼成法は、焼成時に加湿したガスを供給できるキルン式焼成炉及び流動焼成炉などが特に有用である。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本願発明は第1観点として、セリウム化合物を常温から昇温して400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、昇温過程で加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由する酸化セリウム粒子の製造方法、

第2観点として、加湿したガスが0.5～0.8のH₂O／（H₂O＋ガス）分圧比を有する第1観点到記載の酸化セリウム粒子の製造方法、

第3観点として、ガスが酸素ガス、酸素と窒素の混合ガス、又は空気である第1観点到第2観点到記載の酸化セリウム粒子の製造方法、

第4観点として、加湿したガスの供給が、100℃以上の温度で供給を開始し

200～350℃の温度範囲に達するまで続けられる第1観点乃至第3観点のいずれか一つに記載の酸化セリウム粒子の製造方法、

第5観点として、セリウム化合物が炭酸セリウム水和物である第1観点乃至第4観点のいずれか一つに記載の酸化セリウム粒子の製造方法、

第6観点として、シリカを主成分とする基板の研磨に使用される第1観点乃至第5観点のいずれか一つに記載の方法で製造された酸化セリウム粒子を含む水性酸化セリウムスラリー、及び

第7観点として、シリカを主成分とする基板の研磨が、水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、及びガラス製ハードディスク基板の研磨である請求項6に記載の水性酸化セリウムスラリーである。

【0008】

【発明の実施の形態】

本願発明は、セリウム化合物を常温から昇温して400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、昇温過程で加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由する酸化セリウム粒子の製造方法である。

【0009】

本願発明で用いられるセリウム化合物は、レーザー回折法での平均粒子径が数 μm ～数10 μm を有する市販の六角板状の炭酸セリウム水和物 ($\text{Ce}_2(\text{CO}_3)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ $n=6\sim10$) を用いることができる。

【0010】

炭酸セリウム水和物を400℃～1200℃で焼成する過程で、脱水反応は80℃～100℃からゆっくり始まり、100℃を超えると脱水反応は速くなり、200℃～350℃の間で終了する。また脱炭酸反応は100℃～180℃から始まり、脱炭酸反応と同時に酸化反応が起こり酸化セリウムになる。この脱炭酸反応及び酸化反応は250℃～350℃の間でほぼ終了する。このため100℃以上200℃～350℃の間で水蒸気分圧が低いと、炭酸セリウム水和物の急激な脱水が起こり、同時に急激な脱炭酸及び酸化反応も起こる。このため酸化セリ

ウム的一次粒子径の異常成長を引き起こす原因になる。

【0011】

そこで、100℃以上200℃～350℃間の温度で、 $H_2O / (H_2O + \text{ガス})$ の分圧比が0.5～0.8の加湿ガスを供給することにより、炭酸セリウム水和物の脱水反応速度を緩和させてやる必要がある。即ち、加湿したガスは100℃以上の温度で供給を開始し200～350℃の温度範囲に達するまで続けられる。

【0012】

上記加湿したガスは $H_2O / (H_2O + \text{ガス})$ 分圧比で0.5～0.8を有する。ガスとしては、酸素ガス、酸素と窒素の混合ガス、又は空気であるが、空気が安価で最も好ましい。これらガスの流速は炭酸セリウム水和物100g当り0.1～100リットル/分が好ましい。

【0013】

しかし、室温から100℃未満の焼成で、飽和水蒸気圧より高い水分を含んだガスを供給すると、水蒸気が結露する恐れがある。この現象が起こると、原料粉を連続的に供給する連続式キルン焼成炉の場合、原料粉と結露した水分が混ざり、湿ったケーキ状に固化し、原料粉の移動が出来なく炉内が閉塞する。また流動焼成炉でも、固化した湿ったケーキがガスの噴出し孔を詰まらせ、流動焼成でなくなる。100℃未満の温度域では水蒸気の供給のないガス（例えば、湿度調節されてない空気）流下で行うか、又はその様な水蒸気を含まないガス流さえない状態（自然対流）でも行われる。

【0014】

また350℃以上の温度では、炭酸セリウム水和物の脱水反応が終了しているため、加湿したガスを供給しても効果がない。加湿したガスの供給は200～350℃の温度に達した後は供給が停止され、その後は水蒸気の供給がないガス（例えば、湿度調製されてない空気）流下で焼成されるか、又はその様な水蒸気を含まないガス流さえない状態（自然対流）でも焼成が行われる。

【0015】

室温から400℃～1200℃までの昇温速度は、通常行われている昇温速度

で良く、実用的には $10^{\circ}\text{C}/\text{hr} \sim 120^{\circ}\text{C}/\text{hr}$ の昇温速度が好ましい。

【0016】

$400^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 焼成での保持時間は 10 分～240 時間であり、240 時間以上でも差し支えないが、ゆっくり昇温させることで、最高温度での保持時間が 60 時間以内で酸化セリウムの粒子成長がほぼ終了しているため、保持時間を 240 時間以上にしても効果は小さいと考えられる。

【0017】

本願発明に用いられる焼成炉は、特に昇温途中で水分制御したガスを供給できるキルン式連続炉や流動焼成炉などがより効果的である。

【0018】

本願発明で得られる焼成後の酸化セリウム粒子は、水に分散し水性の酸化セリウムスラリーを製造することができる。得られる水性酸化セリウムスラリーのレーザー回折法で測定される平均粒子径は $50 \sim 600 \text{ nm}$ の範囲にある。

【0019】

この水性酸化セリウムスラリーは、本願発明で得られた酸化セリウム粒子からなる粉末を酸化セリウムとして $10 \sim 60$ 重量%で含有する $\text{pH} 3 \sim 11$ の水性媒体中で、 $1 \sim 72$ 時間にわたり湿式粉碎することにより得られる。

この水性酸化セリウムスラリーは、酸性物質の添加により $\text{pH} 1 \sim 6$ に調整することができる。これらの物質としては、硝酸、塩酸、酢酸等が挙げられる。

また、水性酸化セリウムスラリーは、塩基性物質の添加により $\text{pH} 8 \sim 13$ に調整することができる。これらの塩基性物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化テトラメチルアンモニウムの他にエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、メチルエタノールアミン、モノプロパノールアミン、及びアンモニア等が挙げられる。

本願発明の水性酸化セリウムスラリーは、水溶性高分子、陰イオン性界面活性剤、非イオン性界面活性剤、陽イオン性界面活性剤を添加することができる。例えば、ポリビニルアルコール、アクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩、メタクリル酸重合体及びそのアンモニウム塩等の水溶性高分子類、オレイン酸アンモ

ニウム、ラウリル酸アンモニウム、ラウリル硫酸トリエタノールアミン、ポリオキシエチレンラウリルエーテル硫酸アンモニウム等の陰イオン界面活性剤、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンソルビタアンモノラウレート、ポリオキシエチレングリコールジステアレート、ポリエチレングリコールモノステアレート等の非イオン界面活性剤等が挙げられる。これらの添加量としては、酸化セリウム粒子100重量部に対して0.01～300重量部の割合で添加することができる。

【0020】

上記の水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板の研磨に使用される。シリカを主成分とする基板の研磨とは、水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、及びガラス製ハードディスク基板等の研磨である。

【0021】

【実施例】

本発明において採用した分析法は下記の通りである。

(1) pH測定

pH計（（株）東亜電波工業製HM-30S）を用いて測定した。

(2) 電気伝導度の測定

電気伝導度計（（株）東亜電波工業製CM-30G）を用いて測定した。

(3) レーザー回折法による平均粒子径の測定

レーザー回折法粒子径測定装置MASTERSIZER2000（MALVERN社製）を用いて平均粒子径を測定した。

(4) ガス吸着法による比表面積値から換算した粒子径（BET法換算粒子径）

予め所定の条件で乾燥した試料を窒素吸着法比表面積計（QUANTACHROME社製、MONOSORB MS-16型）を用いて比表面積の値を測定し、その測定値からBET法換算粒子径を計算した。

(5) 走査型電子顕微鏡による炭酸セリウム水和物及び酸化セリウムの一次粒子径の観察

試料を走査型電子顕微鏡（（株）日本電子製、FE-SEM S-4100）

にて、その観察試料の電子顕微鏡写真を撮影して一次粒子径を観察した。

(6) 粉末X線回折の測定

粉末X線回折装置（理学電機（株）製）を用いて、焼成して得られた化合物を同定した。また酸化セリウムの hkl (111) ピークの半値幅を測定し、デバイ・シュラー法によりX線結晶子径を求めた。

【0022】

実験例1

走査型電子顕微鏡観察で $2 \sim 10 \mu m$ の板状粒子を有し、レーザー回折法の平均粒子径が $38 \mu m$ の炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して50重量%を含有する。) 5gを $30mm \phi \times 600mm$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 $100^\circ C$ 焼成までは 0.9 リットル/分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ C$ 以上の焼成から 0.9 リットル/分の空気を $93^\circ C$ の温浴にバブリングさせることにより得られた $H_2O / (H_2O + \text{空気})$ の分圧比として 0.7 の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $60^\circ C / \text{時間}$ の昇温速度で室温から $210^\circ C$ に上げた後、直ぐに加湿したガスを止め、冷却し、パイレックスガラス焼成管から取り出した。得られた粉末 (A-1) を、X線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、 hkl (111) ピークから測定したX線結晶子径は $17.5 nm$ であった。またこの粉末 (A-1) の比表面積は $146 m^2 / g$ で、ガス吸着法による比表面積から概算した粒子径（以後BET法換算粒子径と記す）は $5.7 nm$ であった。

【0023】

上記の炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して50重量%を含有する。) 5gを同様に $30mm \phi \times 600mm$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 $100^\circ C$ 焼成までは 0.9 リットル/分の乾燥した空気を導入し、 $100^\circ C$ 以上の焼成から 0.9 リットル/分の空気を $93^\circ C$ の温浴にバブリングさせることにより得られた $H_2O / (H_2O + \text{空気})$ の分圧比として 0.7 の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $60^\circ C / \text{時間}$ の昇温速度で室温から $210^\circ C$ に上げた後、直ぐに加湿したガスを止め、その後は $120^\circ C / \text{時間}$ の昇温速度で $350^\circ C$ に上げ、 $350^\circ C$ で5時間保持後、 $770^\circ C$ まで上げ $770^\circ C$ で15時間

保持した後、冷却し、粉体 (B-1) が 2.5 g 得られた。粉末 (B-1) を、粉末 X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムであり、 $hkl (111)$ ピークから測定した X 線結晶子径は 25.7 nm であった。またガス吸着法による比表面積は $15.2 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET 法概算粒子径は 55 nm であり、走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は 20~40 nm であった。

【0024】

実験例 2

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。) 5 g を $30 \text{ mm } \phi \times 600 \text{ mm}$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 100°C 焼成までは 0.9 リットル/分の乾燥した空気を導入し、 100°C 以上の焼成から 0.9 リットル/分の空気を 93°C の温浴にバブリングさせることにより得られた $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{空気})$ の分圧比として 0.7 の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $30^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から 210°C に上げた後、加湿したガスから乾燥空気に切り替えた後、 $60^\circ\text{C}/\text{時間}$ で 350°C まで昇温した後、更に 770°C まで $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ で昇温し、 770°C で 15 時間保持した後、冷却し、粉体 (B-2) が 2.5 g 得られた。粉末 (B-2) を、粉末 X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムであり、 $hkl (111)$ 面での X 線結晶子径は 28.5 nm であった。 $13.0 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET 法概算粒子径は 64 nm であった。走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は 20~40 nm であった。

【0025】

実験例 3

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。) 5 g を $30 \text{ mm } \phi \times 600 \text{ mm}$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 100°C 焼成までは 0.9 リットル/分の乾燥した空気を導入し、 100°C 以上の焼成から 0.9 リットル/分の空気を 80°C の温浴にバブリングさせることにより得られた $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{空気})$ の分圧比として 0.55 の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $30^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から 210°C に上げた後、加湿したガスを止め、保持なしで冷却しパイレックスガラス焼成

管から取り出した。得られた粉末 (A-3) を、X線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、 hkl (111) 面でのX線結晶子径は14.9 nmであった。またこの粉末 (A-3) のガス吸着法による比表面積は167 m²/gで、BET法換算粒子径は5.0 nmであった。

【0026】

上記の炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して50重量%を含有する。) 5gを同様に30 mm ϕ \times 600 mmのパイレックスガラス焼成管に仕込み、100℃焼成までは0.9リットル/分の乾燥した空気を導入し、100℃以上の焼成から0.9リットル/分の空気を80℃の温浴にバブリングさせることにより得られた H_2O /(H_2O +空気) の分圧比として0.55の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、30℃/時間の昇温速度で室温から210℃に上げた後、加湿したガスを止め、その後は120℃/時間の昇温速度で350℃に上げ、350℃で5時間保持後、770℃まで上げ770℃で15時間保持した後、冷却し、粉体 (B-3) が2.5 g得られた。粉末 (B-3) を、粉末X線回折装置で同定したところ酸化セリウムであり、 hkl (111) 面でのX線結晶子径は27.7 nmであった。14.1 m²/gで、BET法概算粒子径は59 nmであった。走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は20~40 nmであった。

【0027】

実施例 4

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して50重量%を含有する。) 5gを30 mm ϕ \times 600 mmのパイレックスガラス焼成管に仕込み、100℃焼成までは0.9リットル/分の乾燥した空気を導入し、100℃以上の焼成から0.9リットル/分の空気を93℃の温浴にバブリングさせることにより得られた H_2O /(H_2O +空気) の分圧比として0.7の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、60℃/時間の昇温速度で室温から350℃に上げた後、加湿したガスを止め、保持なしで冷却しパイレックスガラス焼成管から取り出した。得られた粉末 (A-4) を、X線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、 hkl (111) 面でのX線結晶子径は17

． 1 nmであった。またこの粉末（A-4）のガス吸着法による比表面積は $141 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET法換算粒子径は 5.9 nmであった。

【0028】

上記と同じ炭酸セリウム水和物（ CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。） 5 g を同様に $30 \text{ mm } \phi \times 600 \text{ mm}$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 100°C 焼成までは 0.9 リットル／分の乾燥した空気を導入し、 100°C 以上の焼成から 0.9 リットル／分の空気を 93°C の温浴にバブリングさせることにより得られた $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{空気})$ の分圧比として 0.7 の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $60^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から 350°C に上げた後、加湿したガスを止め、その後は 770°C まで $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ で上げ、 770°C で 15 時間保持した後、冷却し、粉体（B-4）が 2.5 g 得られた。粉末（B-4）を、粉末 X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムであり、 $hkl(111)$ 面での X 線結晶子径は 35.1 nm であった。 $12.4 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET法概算粒子径は 67 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は $20 \sim 50 \text{ nm}$ であった。

【0029】

比較例 1

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物（ CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。） 5 g を $30 \text{ mm } \phi \times 600 \text{ mm}$ のパイレックスガラス焼成管に仕込み、 100°C 焼成までは 0.9 リットル／分の乾燥した空気を導入し、 100°C 以上の焼成から 0.9 リットル／分の空気を 65°C の温浴にバブリングさせることにより得られた $\text{H}_2\text{O}/(\text{H}_2\text{O}+\text{空気})$ の分圧比として 0.2 の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、 $60^\circ\text{C}/\text{時間}$ の昇温速度で室温から 210°C に上げた後、加湿したガスを止め、保持なしで冷却しパイレックスガラス焼成管から取り出した。得られた粉末（C-1）を、X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、 $hkl(111)$ 面での X 線結晶子径は 7.1 nm であった。またこの粉末（C-1）のガス吸着法による比表面積は $174 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET法換算粒子径は 4.8 nm であった。

【0030】

上記の炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。) 5 g を同様に 30 mm ϕ \times 600 mm のパイレックスガラス焼成管に仕込み、100℃ 焼成までは 0.9 リットル/分の乾燥した空気を導入し、100℃ 以上の焼成から 0.9 リットル/分の空気を 65℃ の温浴にバブリングさせることにより得られた H_2O / (H_2O + 空気) の分圧比として 0.2 の加湿した混合ガスをパイレックスガラス焼成管に導入し、60℃/時間の昇温速度で室温から 210℃ に上げた後、加湿したガスを止め、その後は 120℃/時間の昇温速度で 350℃ に上げ、350℃ で 5 時間保持後、770℃ まで上げ、770℃ で 15 時間保持した後、冷却し、粉体 (D-1) が 2.5 g 得られた。粉末 (D-1) を、粉末 X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムであり、h k l (1 1 1) 面での X 線結晶子径は 80.1 nm であった。3.9 m²/g で、BET 法概算粒子径は 211 nm であった。走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は 20 ~ 300 nm と不均一であった。

【0031】

実験例 5

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。) 400 g を 20 mm ϕ \times 600 mm の SUS 製焼成管に仕込み、100℃ 焼成までは 5 リットル/分の乾燥した空気を導入し、100℃ 以上の焼成から 5 リットル/分の空気を 93℃ の温浴にバブリングさせることにより得られた H_2O / (H_2O + 空気) の分圧比として 0.7 の加湿した混合ガスを SUS 製焼成管に導入し、30℃/時間の昇温速度で室温から 210℃ に上げた後、5 リットル/分の乾燥した空気に切り替えた後、120℃/時間で 350℃ まで昇温し、350℃ で 5 時間保持した後、764℃ まで昇温し、764℃ で 15 時間保持した後、冷却し、焼成粉 200 g を抜き出した。得られた粉末 (B-5) を、X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、またこの粉末 (B-4) のガス吸着法による比表面積は 14.2 m²/g で、BET 法換算粒子径は 58.6 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は 20 ~ 40 nm であった。この操作を 2 回繰り返し、焼成粉 (B-5) を 400 g 得た。半径 7 cm \times 長さ 21 cm のポリエチレン製容器に 1 mm ϕ の部分安定化ジルコ

ニアビーズ 3.8 kg を仕込み、得られた酸化セリウム粉末 (B-5) 380 g、純水 760 g 及び 10% 硝酸 5.8 g を仕込み、60 rpm で 4 時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度 20 重量%、pH 5.5、電気伝導度 $27 \mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300°C で乾燥して得られた粉の BET 法換算粒子径は 41 nm であった。またレーザー回折法粒子径は $D_{10} = 79 \text{ nm}$, $D_{50} = 285 \text{ nm}$, $D_{90} = 1313 \text{ nm}$ であった。

【0032】

比較例 2

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。) 400 g を $20 \text{ mm } \phi \times 600 \text{ mm}$ の SUS 製焼成管に仕込み、5 リットル/分の加湿していない空気を導入しながら、 $120^\circ\text{C}/\text{時間}$ で 350°C まで昇温し、 350°C で 5 時間保持した後、 705°C まで昇温し、 705°C で 15 時間保持した後、冷却し、焼成粉 200 g を抜き出した。得られた粉末 (D-2) を、X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、またこの粉末 (D-2) のガス吸着法による比表面積は $22.7 \text{ m}^2/\text{g}$ で、BET 法換算粒子径は 36.6 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は $20 \sim 80 \text{ nm}$ であった。この操作を 2 回繰り返し、焼成粉 (D-2) を 400 g 得た。

【0033】

半径 $7 \text{ cm} \times$ 長さ 21 cm のポリエチレン製容器に $1 \text{ mm } \phi$ の部分安定化ジルコニアビーズ 3.8 kg を仕込み、得られた酸化セリウム粉末 (D-2) 380 g、純水 760 g 及び 10% 硝酸 5.8 g を仕込み、60 rpm で 4 時間粉碎した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度 20 重量%、pH 5.5、電気伝導度 $31 \mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300°C で乾燥して得られた粉の BET 法換算粒子径は 37 nm であった。またレーザー回折法粒子径は $D_{10} = 108 \text{ nm}$, $D_{50} = 530 \text{ nm}$, $D_{90} = 1564 \text{ nm}$ であった。

【0034】

比較例 3

実施例 1 と同じ炭酸セリウム水和物 (CeO_2 に換算して 50 重量% を含有する。) 400 g を 20 mm ϕ \times 600 mm の SUS 製焼成管に仕込み、5 リットル/分の加湿していない空気を導入しながら、120℃/時間で 350℃ まで昇温し、350℃ で 5 時間保持した後、764℃ まで昇温し、764℃ で 15 時間保持した後、冷却し、焼成粉 200 g を抜き出した。得られた粉末 (D-3) を、X 線回折装置で同定したところ酸化セリウムの特性ピークと一致し、またこの粉末 (D-3) のガス吸着法による比表面積は 9.2 m²/g で、BET 法換算粒子径は 90.7 nm であった。また走査型電子顕微鏡観察で一次粒子径は 20~200 nm であった。この操作を 2 回繰り返し、焼成粉 (D-3) を 400 g 得た。

【0035】

半径 7 cm \times 長さ 21 cm のポリエチレン製容器に 1 mm ϕ の部分安定化ジルコニアビーズ 3.8 kg を仕込み、得られた酸化セリウム粉末 (D-3) 380 g、純水 760 g 及び 10% 硝酸 5.8 g を仕込み、60 rpm で 7 時間 15 分粉砕した。純水で水押し洗浄しながらビーズ分離した後、固形分濃度 20 重量%、pH 5.1、電気伝導度 50 $\mu\text{m}/\text{S}$ の水性酸化セリウムスラリーを得た。このスラリーを 300℃ で乾燥して得られた粉の BET 法換算粒子径は 42 nm であった。またレーザー回折法粒子径は $D_{10} = 65 \text{ nm}$, $D_{50} = 135 \text{ nm}$, $D_{90} = 666 \text{ nm}$ であった。

(研磨用組成物の調整及び研磨試験)

実施例 5 及び比較例 2 で得られた水性酸化セリウムスラリーを純水で固形分濃度 10 重量% に希釈し、研磨液を作成した。

【0036】

被研磨物は直径 100 mm の石英ガラスを使用した。テクノライズ (株) 製片面研磨機の定盤に不織布タイプのポリウレタン製研磨布 (商品名 Suba 600、430 mm ϕ 、ロデールニッタ (株) 製) を貼り付け、これに基板の研磨面を対向させ 20 kPa の荷重をかけて研磨した。

【0037】

定盤回転数は、毎分40回転であり、スラリー供給量は10ml/分、10分間研磨した。

【0038】

研磨の後、被加工物を取り出し洗浄した後、重量減から研磨速度を測定し、目視で欠陥を観察した。

【0039】

また実施例5及び比較例2の研磨試験における研磨速度、目視観察の結果を第1表に示す。

【0040】

【表1】

第1表

	BET法 換算粒子径 (nm)	レーザー回折法 粒子径 D50 (nm)	研磨速度 (nm/分)	目視観察
実施例5	39	285	111	スクラッチなし
比較例2	37	530	90	スクラッチ及び 欠陥あり

第1表から、実施例5と比較例2を比較した場合、比較例は、BET法換算粒子径が小さいにも拘らず、レーザー回折法での平均粒子径が大きい。このため比較例2は、研磨速度が遅く、しかも目視観察で微小なスクラッチが観察された。一方、実施例5は研磨速度が速く、スクラッチのない優れた研磨特性が得られている。

【0041】

また比較例3は、実施例5と同等のBET法換算粒子径の酸化セリウムを得るためには、粉碎時間が2倍近くかかり、生産性が悪いことが分かる。また比較例3の酸化セリウムの一次粒子径分布が広く、しかも200nmの大粒子が存在す

るため、研磨面の品質が悪くなる。

【0042】

【発明の効果】

本願発明は、炭酸セリウム水和物の製造方法に関するものである。本願発明の酸化セリウムから製造される水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイス、ガラス製ハードディスクの研磨剤として高精度に平滑な研磨表面が効率的に得ることができるため、最終仕上げ研磨剤に有用である。

【0043】

本願発明で得られる酸化セリウム粒子、及び酸化セリウムスラリーは、工業製品として供給され得るアルミニウムディスクの上に設けられたNi-P等のメッキ層の表面、特にNiが90～92%とPが8～10%からなる組成の硬質Ni-Pメッキ層の表面、酸化アルミニウム層の表面あるいはアルミニウム、その合金、アルマイトの表面、半導体デバイスの、窒化膜、炭化膜、半導体多層配線基板の配線金属等の研磨及び、磁気ヘッド等の最終仕上げ研磨にも使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 酸化セリウム粒子の製造方法に関する。酸化セリウム粒子を含有する水性酸化セリウムスラリーは、シリカを主成分とする基板、例えば水晶、フォトマスク用石英ガラス、半導体デバイスの有機膜、低誘電率膜、層間絶縁膜の研磨、トレンチ分離、ガラス製ハードディスク等の研磨剤として高精度に平滑な研磨表面が効率的に得ることができるため、最終仕上げ用研磨剤として有用である。

【解決手段】 セリウム化合物を常温から昇温して400～1200℃の温度範囲まで加熱を行い酸化セリウム粒子を製造する方法であり、昇温過程で加湿したガスを供給しながら加熱する段階を経由する酸化セリウム粒子の製造方法。加湿したガスが0.5～0.8の $H_2O / (H_2O + \text{ガス})$ 分圧比を有する製造方法。ガスが酸素ガス、酸素と窒素の混合ガス、又は空気である製造方法。

【選択図】 なし

特願 2002-312869

出願人履歴情報

識別番号

[000003986]

1. 変更年月日

1990年 8月29日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1

氏 名

日産化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☒ BLACK BORDERS

☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.